

PCT/JP00/03750

日本国特許庁09/980632
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

18.07.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 6月11日

REC'D 04 SEP 2000

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第164636号

出願人
Applicant(s):

株式会社スリーボンド

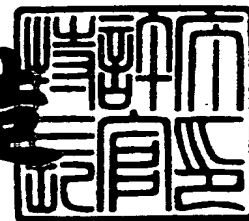
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064386

【書類名】 特許願

【整理番号】 PYO-9919

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 3/14
C08F 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 株式会社スリーボンド内

【氏名】 楠山 亜紀

【特許出願人】

【識別番号】 000132404

【住所又は居所】 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6

【氏名又は名称】 株式会社スリーボンド

【代表者】 金子 覚

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054841

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 嫌気硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 一般式 $RHC=CH-$ (R は水素またはメチル基) で表される官能基を分子の末端に有する重合性モノマー、(b) 有機過酸化物、(c) o-ベンゾイックスルフィミドおよび、(d) o-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩からなることを特徴とする嫌気硬化性組成物。

【請求項 2】

前記嫌気硬化性組成物は前記 (d) 成分と水酸基含有 (メタ) アクリレートとを混合し相溶させたものを前記他の成分と混合することにより得られるものである請求項 1 に記載の嫌気硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は空気または酸素と接触している間は長期間ゲル化せずに液状状態で安定に保たれ、空気または酸素から遮断された状態では急速に硬化する性質を持つ嫌気性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

嫌気性組成物は (メタ) アクリル酸エステルモノマーを主成分として空気または酸素と接触している間は長期間ゲル化せずに液状状態で安定に保たれ、空気または酸素が遮断もしくは排除されると急速に硬化する性質を有するものであり、このような性質を利用して前記組成物はネジ、ボルト等の接着、固定、嵌め合い部品の固着、フランジ面間の接着、シール、鑄造部品に生じる巣孔の充填等に使われている。

【0003】

近年、工業製品を製造する生産ラインのスピードアップに対応するために重合

速度が極めて速い嫌気性組成物の開発が望まれている。そこで、従来嫌気硬化性組成物の重合速度を速めるためにはスルフィミド類、メルカプタン類、アミン類等の重合促進剤と重合開始剤とを樹脂成分に含有させている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、従来の重合促進剤を使用すると嫌気硬化性組成物の貯蔵安定性を妨げ、しかも、この貯蔵安定性を低下させないように重合開始剤の添加量の調整することは極めて難しく、いまだ生産ライン等において十分に適応できる嫌気硬化性組成物は得られていない。

【0 0 0 5】

基本的に嫌気硬化性組成物はラジカル重合性単量体を重合させようとする成分とラジカル重合性単量体の重合を抑制しようとする成分が共存し両成分のバランスを適切にすることにより達成されている。実際問題として製品として販売する場合には輸送中に車中で高温にさらされたり、保存中に直射日光が照射されたりと様々な要因を仮定して保存安定性を決定されなければならず、硬化性を犠牲にしてまで保存安定性を十分にしなければならず、重合硬化性は極端に高めることはできなかった。

【0 0 0 6】

また、嫌気硬化性組成物は一般に低温における重合硬化性に劣るため冬季等の低温環境において使用すると特に重合硬化特性が劣り作業現場を暖める必要があり、屋外での作業では重合硬化にかなりの時間を要する。また、被着体によって重合硬化特性が変化するためすべてのものにバランスの取れた配合をすることは難しかった。

【0 0 0 7】

さらに、従来の嫌気硬化性組成物は空気または酸素を遮断するという条件のみでは十分な硬化性能が得られない。つまり、被着体に含まれる金属原子、金属分子、金属イオンなどを重合触媒として作用するものであり、十分な接着強度を発揮させるには被着体が金属でなければならず、プラスチックやメッキされたものなどの不活性金属に使用した場合硬化不良または硬化しても十分な接着強度がで

ないという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述した従来の問題点を克服するものであり、すなわち (a) 一般式 $RHC=CH-$ (Rは水素またはメチル基) で表される官能基を分子の末端に有する重合性モノマー、(b) 有機過酸化物、(c) o-ベンゾイックスルフィミドおよび、(d) o-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩をからなる嫌気硬化性組成物である。

【0009】

本発明に使用される $RHC=CH-$ (Rは、水素またはメチル基) で表される官能基を有する (a) 重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル基を分子の末端に有する化合物もしくはこれらの誘導体が挙げられる。この重合性モノマーを更に具体的に挙げると、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等のモノエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキルエステル類；エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多価エステル類；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド等；ビニルアクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルスクシネート等のビニルエステル類；ビニルエーテル類、スチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、N-ビニルピロリドン、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、トリアリルイソシアネート、トリアリルホスフェート等のビニル化合物等であり、これらの重合性モノマーは単独で若しくは二種以上の混合物として用いることができる。

【0010】

上記の重合性モノマーには嫌気硬化性組成物の粘度の調整、あるいはその硬化物の特性を調整する目的で重合性オリゴマーを含有させることができる。この重合性オリゴマーとしては、例えば、マレート基、フマレート基、アリル基、（メタ）アクリレート基を有する硬化性樹脂、イソシアネート改質アクリルオリゴマー、エポキシ改質アクリルオリゴマー、ポリエステルアクリルオリゴマー、ポリエーテルアクリルオリゴマー等が挙げられ、これらのオリゴマーは単独で若しくは二種以上の混合物として用いることができる。

【0011】

また、重合性モノマーには、上記のオリゴマーと同様の目的で不飽和ポリエステル樹脂、不飽和アクリル樹脂等の重合性不飽和重合体を含有させることができる。この重合性不飽和重合体は上記の重合性モノマーと合わせて用いることもできる。

【0012】

本発明に用いられる（b）有機過酸化物は従来より嫌気硬化性組成物にて用いられているもので、特に限定されるものではなく、例えば、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンプーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、その他、ケトンパーオキシド類、ジアリルパーオキシド類、パーオキシエステル類等の有機過酸化物等が挙げられる。

【0013】

これらの有機過酸化物は単独で或いは二種以上の混合物として用いることができる。この（b）成分の配合量は、重合性モノマーとオリゴマーとの合計重量100重量部に対して0.1～5重量部である。この場合、0.1重量部よりも少ないと重合反応を生じさせるのに不十分であり、5重量部よりも多いと、嫌気硬化性組成物の安定性が低下する。

【0014】

本発明において用いられる（c）成分はo-ベンゾイックスルフィミドであり嫌気性組成物には通常使用される成分である。o-ベンゾイックスルフィミドは

いわゆるサッカリンであり、(c)成分の添加量は(a)成分100重量部に対して0.5~5重量部配合される。

【0015】

(d)成分はo-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩である。これはサッカリンナトリウムと呼ばれることもあり、物質的には公知のものであるが、嫌気性組成物に添加することはなかった。特に、o-ベンゾイックスルフィミドと混合で使用するにより、嫌気硬化性組成物の重合性を向上することは予想のできないことであった。o-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩は水溶性物質であり、(a)成分には相溶し難いものであるため、水酸基を含有したモノマー、特に、水酸基含有(メタ)アクリレートに混合して十分に相溶させた後、(A)成分と混合することが好ましい。

【0016】

(d)成分の添加量は(a)成分100重量部に対し0.01~1重量部であることが望ましい。0.01重量部以下では重合促進作用は得られなく、1重量部以上では組成物中に相溶しきれなくなり組成物中に固形物が浮遊してしまう。

【0017】

本組成物は上記成分以外に重合を促進する成分を少量添加することができる。重合促進剤としてはアミン化合物、メルカプタン化合物を挙げることができる。アミン化合物は1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナルジン等の複素環第2級アミン、キノリン、メチルキノリン、キナルジン、キノキサリンフェナジン等の複素環第3級アミン、N, N-ジメチルアニシジン、N, N-ジメチルアニリン等の芳香族第三級アミン類、1, 2, 4-トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンソトリアゾール、ヒドロキシベンソトリアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾキサゾール、1, 2, 3-ベンゾチアジアゾール、3-メルカプトベンソトリゾール等のアゾール系化合物等が挙げられる。また、メルカプタン化合物としてはn-ドデシルメルカプタン、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン等の直鎖型メルカプタンが挙げられる。

【0018】

これらの重合促進剤の配合割合は、重合性モノマーの重量又は重合性モノマーとオリゴマー及び／又は重合性不飽和重合体との混合物の重量が100重量部に対して0～1重量部であり、好ましくは0.1～0.5重量部である。重合促進剤の配合割合が0.1重量部未満では重合促進剤としての効果はなく、また0.5重量部を越えると嫌気性組成物の保存安定性が悪くなる。

【0019】

本発明は更に種々の添加剤を使用できる。例えば、保存安定性を得るためには、ベンゾキノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等のラジカル吸収剤、エチレンジアミン4酢酸又はその2-ナトリウム塩、シュウ酸、アセチルアセトン、0-アミノフェノール等の金属キレート化剤等を添加することもできる。

【0020】

また、本組成物の保存安定性を劣化させない程度に従来使用されているメルカプタン類、アミン類等の重合促進剤を添加することもできる。更に、その他に嫌気硬化性樹脂の性状や硬化物の性質を調整するために、増粘剤、充填剤、可塑剤、着色剤等を必要に応じて使用することができる。

【0021】

本発明は嫌気硬化性組成物に通常使用されるo-ベンゾイックスルフィミドにさらにo-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩を添加することにより硬化速度を向上させることができ、驚くべきことに活性金属以外の被着体を使用したときにも迅速に硬化させることができ、しかも、強力に接着することが可能になるのである。さらに、硬化速度を向上することができたにもかかわらず貯蔵安定性は低下しないので、室温で保存をすることが可能である。

【0022】

【発明の実施の形態】

【実施例】

以下、本発明を実施例により優れた効果を証明する。なお、部および表中の配合はすべて重量部である。表に記載の化合物を重合性モノマーおよび重合性オリゴマーを配合した。ただし、ウレタンアクリレートは共栄油脂（株）社のGMN

ーUを使用した。表中のOSBIナトリウム塩の溶液とはo-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩1gをヒドロキシエチルメタアクリレート99gに混合し十分攪拌したものをである。つまり、表中の1重量部とはo-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩は0.01重量部添加したことになる。また、OSBI・STQ塩はo-ベンゾイックスルフィミドの1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン塩である。

【0023】

(保存安定性試験)

上記で得られた各組成物を低密度ポリエチレン製100ml試験管に50g入れ、蓋をせずに50℃の雰囲気下で10日間保存した。試験管内でゲル化したものは×、増粘したものは△、ゲル化も増粘もしなかったものは○とした。

【0024】

(硬化性試験(硬化速度))

上記で得られた各組成物を100mm×25mm各素材のテストピース2枚を十字状に貼り合わせ、10gのおもりをのせて固定した。これを手で動かなくなるまでの時間(セットタイム)を測定した。測定時の温度は25℃である表中の単位は分である。また、360分硬化しないものは－とした。

【0025】

【発明の効果】

本発明の嫌気硬化性組成物は保存安定性が高いものであるにもかかわらず硬化速度が速く、接着強度も高い。特に、不動態処理した金属や亜鉛クロメートメッキやユニクロメートメッキ等の不活性な金属やプラスチックなど従来の嫌気硬化性組成物では硬化させることが困難であったが、本組成物ではそれらを接着することができる。

【表 1】

組成物	1	2	3	4	5	6	7	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5
ウレタンオリゴマー	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
イソボロニルアクリレート	40	40	40	40	40			40	40	40		
2-ヒドロキシエチルアクリレート						40	40				40	40
クメンハイドロパーオキシサイド	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0-ベンゾイルイソシアナート	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			1.5
OSBI のナトリウム塩の溶液	1	2	3	4	5	2	3					
ベンゾチアゾール	0.2	0.1				0.1	0.1	0.2	0.2			
n-ドデシルメルカプタン	0.2	0.2						0.2	0.4		0.2	0.2
OSBI・STQ 塩										1.5	1.5	

【表 2】

組成物	1	2	3	4	5	6	7	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化速度 鉄	1.5	1.5	2	2	2	1.5	1	4	3.5	15	10	15
アルミニウム	3	3	3.5	3	3	2.5	2.5	10	12	45	35	40
ステンレス	2.5	3	3	2.5	2.5	2.5	2	9	10.5	40	30	40
亜鉛加ナメット	25	20	30	30	35	25	20	140	125	-	-	-
PPS	40	40	50	60	55	50	55	-	-	-	-	-
ポリスチレン	45	40	60	65	60	55	50	-	-	-	-	-
6,6-ナイロン	35	35	50	55	60	50	40	-	-	-	-	-

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

保存安定性が高いにもかかわらず硬化速度が速く、接着強度も高い嫌気硬化性組成物。特に不活性な金属やプラスチックなど従来の嫌気硬化性組成物では硬化させることが困難な被着体でも迅速に接着することができる嫌気硬化性組成物。

【解決手段】

(a) 一般式 $RHC=CH-$ (Rは水素またはメチル基) で表される官能基を分子の末端に有する重合性モノマー、(b) 有機過酸化物、(c) o-ベンゾイックスルフィミドおよび、(d) o-ベンゾイックスルフィミドのナトリウム塩からなる嫌気硬化性組成物。(d) 成分は水酸基含有(メタ)アクリレートと混合し相溶させたものを他の成分と混合することにより得られることが好ましい。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第164636号
受付番号	59900554826
書類名	特許願
担当官	清水 スズ子 1350
作成日	平成11年 6月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 6月11日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000132404
【住所又は居所】	東京都八王子市狭間町1456番地
【氏名又は名称】	株式会社スリーボンド

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000132404]

1. 変更年月日 1990年 8月21日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都八王子市狭間町1456番地
氏 名 株式会社スリーボンド

